

AN 1982:493363 CAPLUS
 DN 97:93363
 TI Polyepoxy compounds
 PA Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd., Japan
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 5 pp.
 CODEN: JKXXAF
 DT Patent
 LA Japanese
 FAN. CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 57038814	A2	19820303	JP 1980-114414	19800820
PRAI	JP 1980-114414		19800820		

AB Rapid-hardening polyepoxide compds. that produce cured products with good heat resistance are manufd. by an addn. reaction of epihalohydrin and a polyphenol compd. (obtained by a condensation reaction of glyoxal [107-22-2] and phenol [108-95-2] in the presence of an acid catalyst)

and ring-closing of the addn.-reaction product by addn. of an alkali. Thus,

a 40% aq. soln. contg. 145 parts glyoxal and 600 parts phenol was stirred 6 h at 100.degree. with 10 parts 36% aq. HCl, neutralized with 27 parts Na2CO3, and distd. at 150.degree. to give a polyphenol compd. which was reacted 3 h at 100.degree. with 220 parts epichlorohydrin [106-89-8] and mixed 2 h at 100.degree. with 97 parts 48% aq. NaOH to give 162 parts 1,1,2,2-tetrakis(4-glycidyloxyphenyl)ethane (I) [7328-97-4], with epoxy equiv. 209, softening point 75-6.degree., and gelatin by-product content <1 part. A mixt. contg. I 100, a novolak resin 56,

and a salt of 2-ethyl-4-methylimidazole and azine 2 parts was molded 10 min

at 160.degree./100 kg/cm2 to give a I homopolymer [30621-65-9] molding with heat distortion temp. 203.degree., compared with 136.degree. for a

control using Epikote 154 instead of I.

① 日本国特許庁 (JP)

① 特許出願公開

② 公開特許公報 (A)

昭57-38814

⑤ Int. Cl.³
C 08 G 59/06

識別記号

庁内整理番号
2102-4 J

③ 公開 昭和57年(1982)3月3日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

④ ポリエポキシ化合物の製造方法

⑦ 発明者 秋元章

② 特 願 昭55-114414

四日市市東邦町1番地三菱油化
株式会社技術開発研究所内

② 出 願 昭55(1980)8月20日

⑦ 出 願 人 三菱油化株式会社

⑦ 発 明 者 鮫島浩

東京都千代田区丸の内2丁目5
番2号

四日市市東邦町1番地三菱油化
株式会社技術開発研究所内

⑦ 代 理 人 弁理士 古川秀利 外1名

明 細 書

1 発明の名称

ポリエポキシ化合物の製造方法

2 特許請求の範囲

下記の(A)から(D)の工程を経てポリエポキシ
化合物を製造する方法

(A) グリオキサールとフェノール類とを酸触
媒の存在下で縮合反応させてポリフェノー
ル化合物を得る

(B) 塩基性物質を加えて酸触媒を中和する

(C) 未反応のフェノール類を留去する

(D) エピハロヒドリンを加えて前記ポリフェ
ノール化合物と付加反応をさせた後、アル
カリ化合物を加えて閉環反応を行わしめて
ポリエポキシ化合物を得る。

3 発明の詳細な説明

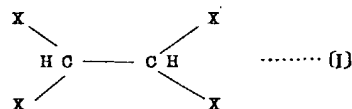
本発明は耐熱性、速硬化性にすぐれたポリ
エポキシ化合物の新規な製造方法に関するも
のである。


近年、電気機器、或いは電子機器の大容量
化、小型軽量又は高信頼度化に伴ない耐熱性
のすぐれた絶縁材料、封止用材料が要求され
ている。この様な要求に応じえる材料として
はエポキシ樹脂が挙げられ、特に耐熱性の観
点から多官能型のポリエポキシ化合物が望ま
しい。

エポキシ樹脂として代表的にはビスフェノー
ル A とエピハロヒドリンとの縮合反応から得
られる 2 官能のポリエポキシ化合物が著名で、
酸無水物又は、ポリアミン類と硬化反応させ
る事により強靱な硬化物が得られることが知
られている。しかし、これら 2 官能のエポキ
シ樹脂は耐熱性の面で未だ不十分であり、よ
り耐熱性の良好なエポキシ樹脂の開発が強く
望まれている。

これらの背景から 2 官能を越えた多官能型
のエポキシ樹脂の開発が広く検討されている。
(例えば、UPB 第 2852362 号、USP 第 3013087
号明細書参照。)これら 3 官能以上のエポキシ

樹脂の内、代換的なポリエポキシ化合物としては、下式(I)式に示される、1,1,2,2-テトラキス(4'-グリシジルオキシフェニル又はアルキルフェニル)エタンが挙げられ、これは1,1,2,2-テトラキス(4'-ヒドロキシフェニル又はアルキルフェニル)エタンとエピクロロヒドリンとの縮合反応によつて合成される



(式中、Xは  OCH₂OH-CH₂、Rは水素または炭素数1~10のアルキル基である。)

前記米国特許明細書の記載によると、1,1,2,2-テトラキス(4'-ヒドロキシフェニル又はアルキルフェニル)エタン(以下「4官能ポリフェノール」で示す)は、フェノールまたはアルキル置換フェノールを過剰量用い、これとグリオキザールとを塩酸等の酸触媒の

存在下で縮合反応させた後、過剰量のフェノール類と酸触媒を留去して製造される。

この単離された4官能ポリフェノールは苛性ソーダの存在下でエピクロロヒドリンを付加縮合反応することにより目的とする一般式(I)で示される4官能のポリエポキシ化合物が得られる。

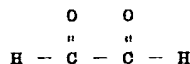
しかしながら、かかる従来法は次の3つの欠点を有する。

- (1) ポリフェノールの^{合成}重合時の酸触媒の留去の為に、反応器を耐酸構造、例えばガラスライニング構造にする必要がある。
 - (2) 酸触媒共^も下で過剰のフェノール類を留去する為に、生成ポリフェノールの高分子量化が起こり、あとのグリシジル化工程でのゲルの発生の主要原因になる。
 - (3) 目的とする4官能のポリエポキシ化合物を得るのに2段階の反応を別々の反応装置を用いて実施するのは経済的でない。
- 本発明者等はこれら従来法のかかる欠点を

鑑み、鋭意改良検討を幅広く実施した結果、上記欠点を改良するのみならず、意外にも収率の向上の効果をも得られる本発明の方法に到達した。即ち、本発明は、下記の(A)から(D)の工程を経てポリエポキシ化合物を製造する方法を提供するものである。

- (A) グリオキザールとフェノール類とを酸触媒の存在下で縮合反応させてポリフェノール化合物を得る
- (B) 塩基性物質を加えて酸触媒を中和する
- (C) 未反応のフェノール類を留去する
- (D) エピクロロヒドリンを加えて前記ポリフェノール化合物と付加反応をさせた後、アルカリ化合物を加えて閉環反応を行わしめてポリエポキシ化合物を得る。

本発明において、グリオキザールは一般式



で示されるジアルデヒドで、かかる化合物は日本合成化学工業㈱、ダイセル㈱などより市

販されている。

また、フェノール類としてはフェノールおよびそのアルキル置換体であるクレゾール、キシレノール、トールフェノール、イソブチルフェノール、ノニルフェノール等が使用できる。

グリオキザールとフェノール類は、グリオキザール1モルに対し、フェノール類が4.2~30モル、好ましくは8~16モルとフェノール類が過剰の割合で用い、酸触媒の存在下で40~150℃、好ましくは70~110℃で常圧下、もしくは加圧下で反応させられてポリフェノールを生成する。反応時間は反応温度によつて異なるが、通常2~20時間、好ましくは4~8時間が良い。

上記酸触媒としては、塩酸、硫酸等の鉱酸類、トルエンスルホン酸等の有機酸、その他有機酸塩等、通常の酸触媒が利用できる。これらの中でも塩化水素ガス、希塩酸が好ましい。この酸触媒はフェノール類100重量

部に対し、 $0.1 \sim 2$ 重量部の割合で用いる。

ポリフェノールの生成反応後、酸触媒を中和するために反応系に添加される塩基性物質としては、苛性カリ、苛性ソーダ、水酸化カルシウム、炭酸ソーダ、炭酸カリ等のアルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物または炭酸塩；ピリジン、ジメチルアニリン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン等の有機の第3級アミン等が挙げられる。これらの中でもコスト的にアルカリ金属の水酸化物が好ましい。

中和後、フェノール類は、 $5 \sim 100$ mmHgの減圧下で $70 \sim 150^\circ\text{C}$ の温度で反応系外に溜去する。

なお、中和された酸触媒は系内に残されていても、分離により系外に除去してもよい。

前記縮合反応で得られたポリフェノール1モルに対し、エビハロヒドリンを $8 \sim 20$ モル、好ましくは $12 \sim 16$ モルの割合で配合し、好ましくは触媒の存在下で付加反応を行

う。反応温度は通常 $50^\circ\text{C} \sim 120^\circ\text{C}$ で、好ましくはエビハロヒドリンの沸騰点で実施するのが良い。反応時間は反応温度によつて異なるが、通常 $2 \sim 20$ 時間、好ましくは $4 \sim 10$ 時間が選択される。反応圧力は常圧、又は若干の加圧下で実施しても差しつかえない。

この付加反応の触媒として、テトラメチルアンモニウムクロリド、テトラメチルアンモニウムブロミド、ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド等の第4アンモニウム塩；トリメチルスルホニウムアイオダイド等の第3ホスホニウム塩を用いると反応が円滑に行われ、得られるポリエポキシ化合物の塩素含有量が低い。

また、エビハロヒドリンとしてはエビクロロヒドリン、エビプロモヒドリン、エビヨードヒドリン、 α -メチルエビクロロヒドリンが挙げられるが、エビクロロヒドリンが一般的である。

この様にしてエビハロヒドリンの付加反応

が終了した後は、アルカリ金属化合物、例えば苛性カリ、苛性ソーダ、好適には苛性ソーダを用いて閉環反応を実施する。この場合に用いるアルカリ金属化合物の使用量は仕込みポリフェノール/当量に対して $1.01 \sim 1.10$ 当量の範囲である。又、反応温度は $60 \sim 100^\circ\text{C}$ 、反応時間は $1 \sim 5$ 時間が好適である。

なお、前記付加反応および閉環反応を、最初に理論量の $90 \sim 98$ 分の苛性ソーダを用いて付加反応を行い、次いで過剰のエビハロヒドリンを蒸留によつて除去したのち、過剰量の苛性ソーダを加えて脱塩酸反応、すなわち閉環反応を行うことも可能である。

閉環反応終了後、生成物をメチルイソブチルケトン、トルエン、ベンゼン等の有機溶剤に溶解し、水洗して生成塩を除去し、更に該有機溶剤を溜去して目的のポリエポキシ化合物を単離する。

本発明方法が従来法と比較して大きく異な

る点は第1段の縮合反応終了後に酸触媒を中和する工程を採っている点であり、本発明は以下の利点を有する。

- (1) 過剰フェノール類除去作業中でポリフェノールの高分子量化が阻止できる。
- (2) 酸触媒は中和されるので、反応器のベント系の腐蝕が防止される。
- (3) 付加反応、閉環反応時のゲル発生の機会は小さく、ポリエポキシ化合物を高収率で得ることができる。
- (4) ポリフェノールの製造の反応から、ポリエポキシ化合物の製造の反応まで同一の反応装置で行うことができる。

本発明の実施により得たポリエポキシ化合物は、硬化剤により硬化して耐熱性に優れた硬化物を与える性質を有し、注型材、積層材、塗料、接着剤として有用である。

かかる硬化剤としては、たとえば窒素原子に直結した少なくとも1個の水素原子をもつアミノ化合物、たとえばジエチレントリアミ

ン、トリエチレンテトラミン、キシレンジアミン、 α -フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、アニリンホルムアルデヒド樹脂；これらのアミノ化合物とエポキシ基含有化合物、アクリロニトリル、アクリル酸エステルなどの他の化合物とのアダクト、たとえば脂肪族ポリアミンと不飽和脂肪酸のダイマー酸とから誘導されるポリアミドアミンなど；ポリカルボン酸又はその無水物、たとえば無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルエンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、無水マレイン酸、ドデセニル無水コハク酸など；ポリチオール、たとえばビス-(γ -ヒドロチオエチロキシ)メタンなど；二級ないし三級アミン類、たとえばベンジルジメチルアミン、トリス-(ジメチルアミノメチル)フェノール、イミダゾール、ピリジン、ピペリジン、トリエタノールアミンなど；その他ジシアジアミド、BB、アミン塩などがあげられ

ンモニウムクロリド1部を加え、100℃で3時間反応させた。その後、48%苛性ソーダ水溶液97部を約2時間にわたってフラスコ内に滴下した。この時、反応温度はエピクロルヒドリンと水との共沸温度に保ち、水を溜去しながら実施した。滴下終了後、系内から残存エピクロルヒドリンを減圧下で溜去し、更に残存生成物にメチルイソブチルケトン250部と水250部を加えた。然る後、有機層を更に1~2回同量の水で洗浄し、最後に有機層から減圧下でメチルイソブチルケトンを溜去して目的の1,1,2,2-テトラキス(4'-グリシジルオキシフェニル)エタン162部を得た。この化合物はエポキシ当量が209で、軟化点が75~76℃であつた。

尚、本実験でのゲル状副生物の生成は1部以下であつた。

又、本実験に用いたステンレス製冷却器に錆の発生は全く認められなかつた。

る。

以下に実施例をもつて本発明を更に詳細に説明する。なお、実施例中の部は重量部を表わす。

実施例1

ステンレス製冷却器、攪拌機及び温度計を付した1ℓのガラスフラスコ内に、グリオキサールの40%水溶液145部、フェノール600部および36%塩酸10部を仕込み、激しく攪拌しながら100℃に昇温して約6時間反応させた。その後、炭酸ナトリウム27部を加えて反応系を中和した。

次に、系内の中和された過剰フェノールを20mmHgの減圧下で最高150℃まで加熱して完全に溜去した。こうして得られた褐色生成物は115部であつた。

次いで、前記の褐色生成物(ポリフェノール)を分離することなく、エピクロルヒドリンを220部およびテトラメチルア

実施例2

0-クレゾールを690部用いる以外は実施例1と全く同様の操作を繰り返した。

その結果、黄色の1,1,2,2-テトラキス(4'-グリシジルオキシクレジル)エタン185部を得た。この化合物のエポキシ当量は242であつた。

又、本実験でのゲル状副生物の生成は2部であつた。

比較例1

反応装置、原料仕込量、反応条件を実施例1と全く同様に反応させた。但し、この時炭酸ナトリウムを加えて反応系内を中和することなく、反応後直ちに過剰フェノールを溜去した。溜出フェノールはやゝ赤色に着色し、且つステンレス製冷却器に錆の発生が認められた。また、得られた褐色の生成物(ポリフェノール)は116部であつた。

前記で得られた褐色生成物116部、エ

ビクロルヒドリン 220 部およびテトラメチルアンモニウムクロリド 1 部をプラスチック内に仕込み、100℃で3時間反応させた。この時、エビクロルヒドリンに不溶なゲル状物質が1部認められた。次いで、48%苛性ソーダ水溶液 97 部を2時間にわたって滴下した。この時、反応系内に不溶のゲル状物の増加が見られた。実施例1と同様の後処理を行つたところ、有機層に不溶のゲル状物が多量に発生した。そして、有機層のみを取りだして水洗を行ない、有機層からメチルイソブチルケトンを留去して、1,1,2,2-テトラキス(4'-グリシジルオキシフェニル)エタン 110 部を得た。この化合物は、エポキシ当量 200、軟化点 80℃であつた。

尚、不溶性ゲル状物を取りだして重量を測つたところ、約 20 部であつた。

以上、実施例と比較例で述べた通り、本発明の方法によれば、冷却器等のステンレス部

分に錆を発生することなく、又、グリシジル化の工程で不溶のゲル状物質の発生も殆んどなく、収率の向上をも持たした効果は絶大であり、又、全工程を同一の反応装置で行える等、工業別に極めて意義深いものである。

参考例

■実施例1 ■で得られたポリエポキシ化合物¹⁰⁰部、ノボラック型フェノール(群栄化学製、MP-617) 56 部及び2-エチル-4-メチルイミダゾールアジン塩 2 部を混合し、100 kg/cm²の加圧下、160℃で10分間成型した。このものは強靱な成型物で、熱変形温度(JIS K-6911)を測定したところ、203℃を示した。

比較参考例1

エビコート154(シエル化学製) 100 部、ノボラック型フェノール(MP-617) 62 部及び2-エチル-4-メチルイミダゾールアジン塩 2 部を混合し、参考例と同様に成型した。このものの熱変形温

度は136℃であつた。

特許出願人 三菱油化株式会社

代理人弁理士 古川 秀利

代理人弁理士 長谷 正久